

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACT

(11)Publication number: **1020030058987 A**

(43)Date of publication of application: **07.07.2003**

(21)Application number: **1020030030726**

(71)Applicant: **PHTHALOS CO., LTD.**

(22)Date of filing: **14.05.2003**

(72)Inventor: **JUNG, GI SEOK
KWON, JONG HO
PARK, SEONG SU
SON, U HO**

(51)Int. Cl. **C07F 1/08**

(54) PROCESS AND APPARATUS FOR PREPARING METAL OR NONMETAL PHTHALOCYANINE

(57) Abstract:

PURPOSE: A process and apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine are provided, thereby preparing small needle-shaped phthalocyanine, so that the time required for a dyeing process can be significantly decreased and the phthalocyanine after dyeing process can have improved quality.

CONSTITUTION: A process for preparing metal or nonmetal phthalocyanine comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, 1,2-dicyanobenzene or halogen derivatives thereof, alkyl derivatives thereof, or alkoxy derivatives thereof with metal chloride or alkoxy metal in solvent; and reacting the mixture at 130 to 250 deg. C for 0.25 to 15 hours with applying 0.1 to 100 GHz and 100 to 3000 W microwave and 1 to 1000 kHz and 100 to 5000 W ultrasonic wave to the mixture, wherein the metal source of the metal chloride or alkoxy metal is selected from the group consisting of copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, baradium, gallium, terbium, cerium, lanthanum and zinc.

© KIPRI 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20030514)

Notification date of refusal decision ()

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application ()

Patent registration number ()

Date of registration ()

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent ()

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

(19) Korea Intellectual Property Office (KR)

(12) Open Patent Official Report (A)

(51) Int. Cl.⁷

C07F 1/08

C07F 17/00

(11) Publication No 2003-0058987

(43) Publication Date 07/07/2003

(21) Application Number 10-2003-0030726

(22) Application Date 05/14/2003

(71) Applicant (주)PHTHALOS

(72) Inventor J. H . Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

S. S. PARK

(74) Agent S. ONE, S .Y. YEUM

Inspection Demand :
Existing

(54) A Equipment and Manufacturing Process of Metal and Metal-free Phthalocyanine

Summary

An invention of Equipment and manufacturing the Metal or Metal-Free Phthalocyanine is which it use a microwave and a supersonic energy from under the solvent. It is a strong points that it can synthesize the Phthalocyanine of not united , uniformity and small needle-shaped for comparing in the existing synthesize of under solvent or free-solvent which uses a normal heat source and a microwave energy

It is certain to need a pigment process for produce on a commercial scale certain. A existing synthesize of under solvent which uses a heat source and a microwave energy have a problem of a long-time pigment proess.as well as A existing synthesize of under free-solvent which uses a heat source and a microwave energy can't make complete products because of pigment quality deterioration.

But, A synthesized Phthalocyanine by invention can be decreased in process-time due to not uniformity, not united and small needle-shaped in addition. The quality of product is very useful within the framework of industry.

Representative Figure

Figure 2

INDEX

Microwave Supersonic Wave Phthalocyanine Pigment-process

A detailed statement

The Explanation of Figure

Figure 1 is the derivatives structure of metal or metal-free Phthalocyanine (M is a Copper, Iron, Cobalt, Nickel, Mangan, Aluminum, Gallium, Vanadium, Palladium, Plumbum, Tartar, Titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, zinc or hydrogen, X is a Hydrogen, Flourine, Iodine, Chlorine, Bromine, Alkyl Group, Alkoxide Group, And k,l,m,n is an interger between 1 to 4)

Figure 2 is a Synthesis Equipment of Metal or Metal-Free Phthalocyanine is which it use a microwave and supersonic wave

* Explanation on important code in the figure*

- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| 1 -- Magnetron | 2 -- Microwave vessel |
| 3 -- Mode Stirring | 4 -- K-type thermometer |
| 5 -- Condenser | 6 -- Stirring rod |
| 7 -- Microwave Tip | 8 -- PID type thermal controller |
| 9 -- Pyrex vessel | 10 - Solvent Tank |

Detailed description of the invention

Object of the invention

Technology in invention and traditional Technology in field

An invention of Equipment and manufacturing the Metal or Metal-Free Phthalocyanine is which it use a microwave and a supersonic energy from under the solvent.

There is a Feature that Phthalocyanine has a vast stability and Optical/Electrical property. So it is used to apply for dye, pigment, chemical sensor, Photo-Voltage cell, Radiator, Optical disk, Catalyst, Non linear Optics.

Generally, Initial materials of phyhalocyanine are gained after the origin substances of phthalamide, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene are reacts with a urea, nitrogen, metal-indigo and a react catalyst over 180°C, in a non-active solvent..

A representative of pigment process is as follows

- 1) Attrition Milling process: is fine crushed salts, others salts and synthesized phthalocyanine put in the grinder and milling for regular time
- 2) Crushing + Organic solvent process : is crushing synthesized phthalocyanine on dry/wet method and handling on organic solvent.
- 3) Crushing + Attrition milling : is crushing synthesized phthalocyanine on dry/wet method.

Precisely, reducing a unnecessary solvent's usage, it is possible to synthesize pro-environmental pure metal and free-metal phthalocyanine on high gaining raion. As those phthalocyanine have a uniformed particle size and limited particle distribution and the next treatment manufacture process is reduced, they are profitable to product industrially.

As the synthesis of a metal/free-metal phthalocyanine used a conventional heat source is possible to be high the react efficiency by decreasing the usage of a unnecessary solvent and to react pro-environmentally, a lot of study was progressed but, those study are no used commercially for the uniformed heat-transfer into the reactor's inside and difficulty of substances' uniformed mixing. (American Patent No6, 491, 796 of Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-5), 1-30 September 2001, 4-5page)

In accordance with using synthesize method of the heat source and microwave have a merit. But After pigmentation cannot produce on a commercial scale. due to quality deterioration so synthesis on solvent used for industrial.

Technical of invention

This invention is using microwave energy to solve the above problem in place of the solvent synthesis used the existing conventional heat source. Using microwave energy, metal/free-metal phthalocyanine is produced in the free-solvent and offer the free-solvent synthesis method of metal/free-solvent phthalocyanine having improved manufacture process and physical property

Beside, This invention are using agitator to equalize the microwave in microwave vessel and a 0.1-100GHz output frequency, 100-3000W output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel and solvent Tank to measure/control the reaction materials.

Composition & Effect of invention

Following the statement explain the invention in detail.

This is invention about the equipment with free-metal phthalocyanine by using microwave energy in the solvent .

The initial materials are anhydrous-phthalic acid, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene, free-metal phthalocyanine), acetic-metal, alkyl-metal or alkoxy-metal as a metal base. A nitrate source is a urea, a nitrogen. Also Manufacturing metal source for metal phthalocyanine was used in a metal chloride, or alkoxy metal(ex, etoxy titan, propoxy titan, butoxy titan...)

Reaction catalyst are used in Ammonium Molybdate, DBU(1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene) or DBN(1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-ene), Solvent is used in aroma halon hydrocarbon group of alkyl benzene, N-methyl-2-pyrrole, quinine, trichlorobenzene and 1-chloronaphthalene, and alcohol group of n- octanol, 2-methylhexanol, ethyleneglycol

Picture 2 is original equipment of invention. Equipment composed of agitator to equalize the microwave in microwave vessel and a 0.1-100GHz output frequency, 100-3000W output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel, Stirring rod, and solvent Tank to measure/control the reaction materials. Solvent Tank is filled with decalin (decahydronaphthalene) for transfer of reaction materials.

In the present equipment, Heating the substances with using frequency 0.1-100GHz, output 100-3000W on 2-20 2~20°C/min to 120°C , the more on 0.25-10°C/min to final temp 130-250°C.

Afterwards, copper-phthalocyanine was put in 5% sulphuric acid solution(500mL) and treated with acid on 85°C, 1hr. and were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown. phthalocyanine as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Making a phthalocyanine compound by using a microwave and supersonic wave, there is no the existing unnecessary solvent recovery and refining process and the efficiency of reaction increase. Accordingly, high-purity metal and non-metal phthalocyanine are gained more than the solvent synthesis method by using the existing conventional heat-source type and having uniform and tiny particles, it is very profitable that the next-handling manufacturing process is reduced.

Following the invention, Pigmentation is processing the metal/free-metal phthalocyanine.

Pigmentation process 1: Attrition Milling process

Metal/Metal-free phthalocyanine & crushed salt put in the sigma type kneader and DEG(diethylene glycol) and, milling regular time on 100-110°C. After milling, to wash filtrate conductivity under 250µ S/cm by 90°C distilled water, 90°C distilled water was thrown, as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Pigmentation process 2:Crushing + Organic solvent process

Metal/Metal-free phthalocyanine put in the art literature or vibration mill and dried crushing by iron bar/gem. In accordance with international patent WO 99/54410 (Application: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), Crushed phthalocyanine IBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), Phthalocyanine put in 200g part of IPS2-solvent and preparing pine-resin solution for 4hrs... After reflex, put in water, and recovered by distillation.

Pigmentation process 3: Crushing + Attrition milling

Metal/Metal-free phthalocyanine put in the art literature or vibration mill and dried crushing by iron bar/gem. Crushed phthalocyanine is applied to the pigment process

At the below, this invention is described more in detail through the experiment but it is not set limit by this case.

Experiment Example 1

Copper Phthalocyanine synthesis

Using synthesis equipment agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 42g, a urea 49g, copper chloride 7g, Ammonium molybdate 0.1g, Alkyl-benzene 100g 180-185, Microwave 28Khz,250W on 130-250°C, 3hrs, Material temp in reaction was regulated by PID controller therefore Microwave is controlled in 10-3000W, Microwave and Supersonic Wave go together. Afterward solvent in used solvent is removed by agitator, Dried copper - Phthalocyanine put in copper-phthalocyanine was synthesized. Afterwards, copper-phthalocyanine was put in 5% sulphuric acid solution(500mL) and treated with acid on 85°C, 1hr. and were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown. phthalocyanine as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Experiment Example 2

The rest of Phthalocyanine synthesis

In Experiment example 1 1,2-dicyanobenzene make use Instead of anhydrous-phthalic acid and copper chloride and metal resource make use titanium, iron, cobalt, a Nickel, a cobalt, a manganese, a Aluminum by equivalent

Comparative Example 1

Conventional copper-phthalocyanine synthesis (Conventional solvent synthesis)

Using 3hole-1L-flask agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 42g, a urea 49g, copper chloride 7g, Ammonium molybdate 0.1g, Alkyl-benzene 100g and a installing condenser/thermometer/agitator in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs. Afterwards, copper-phthalocyanine was put in 5% sulphuric acid solution(500mL) and treated with acid on 85°C, 1hr. and were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown. phthalocyanine as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Comparative Example 2

Conventional copper-phthalocyanine synthesis (Microwave solvent synthesis)

In experiment Example 1, it was practiced same as experiment Example 1. except Microwave

Comparative Example 3

Conventional copper-phthalocyanine synthesis (Conventional free-solvent synthesis)

Comparative Example 1, it was practiced same as experiment Example 1. except a alkyl benzene solvent

Comparative Example 4

Conventional copper-phthalocyanine synthesis (Microwave free-solvent synthesis)

Comparative Example 2, it was practiced same as experiment Example 1. except a alkyl benzene solvent.

Table 1 is copper-phthalocyanine reaction yield of Experiment Exp1 and Comparative Exp1~4.

{Table 1}

Temp (°C)	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Operation Example 1
	Yield (%)	Yield (%)	Yield (%)	Yield (%)	Yield (%)
185	91	92	75	82	94

Table 1 is showed that Synthesized copper-phthalocyanine yield is superior to Conventional/free-solvent synthesis on solvent/free-solvent of equal temp/time.

Table 2 is copper-phthalocyanine diameter/fineness of Experiment Exp1 and Comparative Exp1~4.

{Table 2}

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 1
mv (μm)	5.3	3.5	11.7	7.5	2.8
d ₁₀ (μm)	0.9	0.8	1.3	1.0	0.7
d ₅₀ (μm)	3.2	2.9	6.5	5.2	1.8
d ₉₀ (μm)	13.5	10.8	23.6	15.8	7.9

주) mv = Mean Value

Table 2 is shown As the particle diameter of copper-phthalocyanine synthesized by microwave solvent/free-solvent were compared with the needle shaped existing solvent synthesis method.

Table 3 is showed that Metal/free-metal Phthalocyanine is a Relative High Yield by Comparative Example1~2

{Table 3}

Metal	Cu	Ti	Fe	Co	Al	Mn	Sn	Ni	H
Synthesis	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0

주) ◎ : High Yield, 0 : Relative High Yield

Experiment Example 3

Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine (Attrition Milling process)

Finally Gained copper-phthalocyanine 50g on Experiment Example 1, Comparative Example 1 ~ 4 put in with crushed salt 300g, DEG 50g on crusher and crushing on 100~110°C, 4hrs, 6hrs, and 8hr. Afterward Completed milling

take out the milling mixture, separately filtering as 5% sulphuric acid, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, once more separately filtering as 90°C distilled water. The more distilled water was re-dispersed filtering, to wash filtrate conductivity under 250 μ S/cm by 90°C distilled water, 90°C distilled water was thrown, as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs. This is the Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine

Experiment Example 4

Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine (Crushing + Organic solvent process)

Finally Gained copper-phthalocyanine 100g on Experiment Example 1, Comparative Example 1 ~ 4 separately crush on 60min, 90min, 120min as vibration mill of 15mm, 14Kg Iron bar in diameter. For preparing pine resin solution, it was soluble in 250g water, 15.3g KOH, and 40g pine resin. And make up 267mL. 70g parts of crushed copper Phthalocyanine put in 200g part of IPS2-solvent and reflux 10.5g parts of prepared pine-resin solution for 4hrs., after reflux, put in 200mL of water, and recovered by distillation. This is the Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine

Experiment Example 5

Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine (Crushing + Attrition Milling process)

Finally Gained copper-phthalocyanine 100g on Experiment Example 1, Comparative Example 1 ~ 4 separately crush on 60min as vibration mill of 15mm, 14Kg Iron bar in diameter. Crushed copper Phthalocyanine 50g put in with crushed salt 300g, DEG 50g on crusher and crushing on 100~110°C, 4hrs, and 6hrs,

Depend on pigmentation process, Pigment quality of copper-phthalocyanine is tested that it is following.

A degree of Estimation	Definition (dC)	Depth of Color(%)
/=/	0.00 ~ 0.10	0 ~ 1
1	0.11 ~ 0.30	1 ~ 2
2	0.31 ~ 0.80	2 ~ 5
3	0.81 ~ 1.40	5 ~ 10
4	1.41 ~ 2.20	10 ~ 20
5	2.21 ~ 3.00	20 ~ 40
6	3.01 ~	40 ~
+	Clearness	strong
-	Not Clearness	weak

Test 1: Oil-ink Test

Color and Dispersibility On Copper-phthalocyanine and Copper-phthalocyanine pigment were estimated that method is on equal composition, and dispersing (2times) on 3rd Rolling

Copper-phthalocyanine (Pigment) : 10g
Oil-ink resin (Rosin Modified Phenolic Resin) : 40g

Method of color estimation is that Former Manufacture into Dark ink sample 0.3g was mixed with white ink sample 0.3g and estimated by red ink sample.

Test 2: Dispersibility Test

Using Grind-O-Meter, Testing and Estimating the Copper-phthalocyanine and Copper-phthalocyanine pigment of Dispersibility.

Table 4~7 is Oil-ink and Dispersibility

[Table 4]

The test result on synthesized with copper phthalocyanine

Copper-Phthalocyanine synthesis example	Color & Property Test Result			
	Dark Color		Pigmentation	
	Dispersibility (μm)	Definition	Definition	Dispersibility
Operational Example 1	9	1+	2+	2+
Comparative Example 1	13	Standard	Standard	Standard
Comparative Example 2	12	/=/	1+	1+
Comparative Example 3	75	6-	6-	/=/
Comparative Example 4	60	6-	6-	/=/

[Table 5]

The test result on Attrition Milling(Experiment Example 3) of copper phthalocyanine

Copper- Phthalocyanine synthesis example	Color & Property Test Result											
	Attrition Milling For 4 hours				Attrition Milling For 4 hours				Attrition Milling For 4 hours			
	Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation	
	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color
Operational Example 1	(5	2+	2+	2+	(5	3+	3+	3+	(5	2+	2+	2+
Comparative Example 1	7	Standard			(5	Standard			(5	Standard		
Comparative Example 2	(5	/=/	/=/	/=/	(5	1+	1+	/=/	(5	1+	1+	/=/
Comparative Example 3	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
Comparative Example 4	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-

[Table 6]

The test result on Crushing/Organic solvent process(Experiment Example 4) of copper phthalocyanine

Copper- Phthalocyanin e synthesis example	Color & Property Test Result											
	Crushing For 60 mins				Crushing For 90 mins				Crushing For 120 mins			
	Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation	
	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color
Comparative Example 1	(5	1+	1+	1+	(5	3+	3+	3+	(. 5	2+	2+	2+
Comparative Example 1	7	Standard			(5	Standard			(5	Standard		
Comparative Example 2	(5	/=/	/=/	/=/	(5	1+	1+	/=/	(5	1+	1+	/=/
Comparative Example 3	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
Comparative Example 4	40	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-

[Table 7]

The test result on Attrition Milling/Crushing(Experiment Example 5) of copper phthalocyanine

Copper- Phthalocyanine synthesis example	Color & Property Test Result											
	Attrition Milling For 2 hours				Attrition Milling For 4 hours				Attrition Milling For 6 hours			
	Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation	
	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color	Dispersibility (μm)	dC	dC	Depth of Color
Operational Example 1	(5	1+	1+	1+	(5	3+	3+	3+	(5	2+	2+	2+
Comparative Example 1	8	Standard			(5	Standard			(5	Standard		
Comparative Example 2	(5	/=/	/=/	/=/	(5	1+	1+	/=/	(5	1+	1+	/=/
Comparative Example 3	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-
Comparative Example 4	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-

Test 3. Pigment Test

After mixing the equal composition, Copper-phthalocyanine and Copper-phthalocyanine pigment was painted by separator for 45mins and Testing color.

Glass sphere : 100g
 Transparency paint resin (Alkyd/Melamine resin) : 50g
 Copper-phthalocyanine(Pigment) : 3g

- Table 8 ~ Table 10 is result on pigment test result.

[Table 8]

The pigment test result on Attrition Milling(Experiment Example 3) of copper phthalocyanine

Copper-Phthalocyanine synthesis example	Color & Property Test Result								
	Attrition Milling For 4 hours			Attrition Milling For 6 hours			Attrition Milling For 8 hours		
	Dark Color	Pigmentation		Dark Color	Pigmentation		Dark Color	Pigmentation	
	dC	dC	Depth of Color	dC	dC	Depth of Color	dC	dC	Depth of Color
Operational Example 1	3+	3+	3+	4+	4+	4+	3+	3+	3+
Comparative Example 1	Standard			Standard			Standard		
Comparative Example 2	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	1+	1+	/=/
Comparative Example 3	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparative Example 4	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-

[Table 9]

The pigment test result on Crushing/Organic solvent process(Experiment Example 4) of copper phthalocyanine

Copper-Phthalocyanine synthesis example	Color & Property Test Result								
	Crushing For 60 mins			Crushing For 90 mins			Crushing For 120 mins		
	Dark Color	Pigmentation		Dark Color	Pigmentation		Dark Color	Pigmentation	
	dC	dC	Depth of Color	dC	dC	Depth of Color	dC	dC	Depth of Color
Operational Example 1	3+	3+	3+	4+	4+	4+	3+	3+	3+
Comparative Example 1	Standard			Standard			Standard		
Comparative Example 2	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	1+	1+	/=/
Comparative Example 3	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparative Example 4	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-

[Table 10]

The pigment test result on Attrition Milling/Crushing(Experiment Example 5) of copper phthalocyanine

Copper-Phthalocyanine synthesis example	Test result on color & property								
	Attrition Milling For 2 hours			Attrition Milling For 4 hours			Attrition Milling For 6 hours		
	Dark Color	Pigmentation		Dark Color	Pigmentation		Dark Color	Pigmentation	
	dC	dC	Depth of Color	dC	dC	Depth of Color	dC	dC	Depth of Color
Operational Example 1	2+	2+	2+	3+	3+	3+	2+	2+	2+
Comparative Example 1	Standard			Standard			Standard		
Comparative Example 2	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	1+	1+	/=/
Comparative Example 3	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparative Example 4	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1+

The invention's effectiveness

This is invention about the synthesis method metal with non-metal phthalocyanine by using microwave energy &. Making a phthalocyanine compound in the free-solvent by using a microwave & supersonic wave, there is no the existing unnecessary solvent recovery and refining process and the efficiency of reaction increase. Accordingly, high-purity metal and non-metal phthalocyanine are gained more than the solvent synthesis method by using the existing conventional heat-source type and having uniform and tiny particles, it is very profitable that the next-handling manufacturing process is reduced

(57) What is claimed is :

Claim 1.

A process for Metal or Metal-free Phthalocyanine agitate as anhydrous-phthalic acid , phthalic-amide, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene or separately halogen derivatives, alkyl derivatives, alkoxy derivatives intermingle with a metal chloride, a alkoxy chloride and at once applying frequency 0.1 ~ 100 GHz, microwave 100 ~ 3,000W, supersonic wave 1 ~ 1,000kHz, 100 ~ 5,000W of materials is react on 130-250°C, 0.25-15hrs.

Claim 2 .

In addition to claim 1., the synthesis method a metal and free-metal with copper, a Nickel, a cobalt, a manganese, a Aluminium, a palladium, a tartar, a wax, a titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, a zinc or hydrogen.

Claim 3

A process according to claim 1, wherein Metal element is copper.

Claim 4

A process according to claim 1, or claim 2 , wherein Metal mixture is urea or Ammonia.

Claim 5

A process according to claim 1, or claim 2 , wherein Metal mixture is Ammonium molybdate on DBU or DBU catalyst.

Claim 6

A process according to claim 1, or claim 2 , wherein Metal mixture is feature Reaction catalyst are used that Solvent is used in aroma halon hydrocarbon group of alkyl benzene, N-methyl-2-pyrrole, quinine, trichlorobenzene and 1-chloronaphthalene, and alcohol group of n- octanol, 2-methylhexanol, ethyleneglycol

Claim 7

A process equipment according to claim 1, or claim 2, wherein the Microwave energy is used in heating up about 2-20°C/min to 120°C and then heating up about 0.25 ~ 10°C/min to 130 ~ 250°C(Final Temp)

Claim 8

This invention are using agitator to equalize the microwave in microwave vessel and a 0.1-100GHz output frequency, 100-3000W output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel and solvent Tank to measure/control the reaction materials.

Claim 9

A process equipment according to claim 8, wherein choice of gathering is Metal chloride and element of metal are Copper, Iron, Cobalt, Nickel, Mangan, Aluminum, Gallium, Vanadium, Palladium, Plumbum, Tartar, Titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, zinc or hydrogen Flourine, Iodine, Chlorine, Bromine.

Claim 10

A process equipment according to claim 8, or claim 9, wherein Metal element is copper.

Claim 11

A process equipment according to claim 8, or claim 9, wherein the Mixing reaction is going under Urea or Ammonia gas.

Claim 12

A process equipment according to claim 8, or claim 9, wherein the catalyst of mixing reaction is Ammonium Molybdate, DBU or under DBU catalyst

Claim 13

A process equipment according to claim 8, or claim 9, wherein Metal mixture is feature Reaction catalyst are used that Reaction catalyst are used in Ammonium Molybdate, DBU(1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene) or

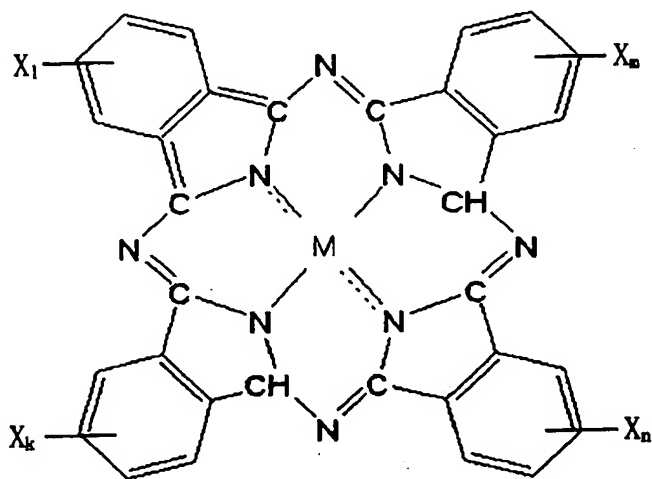
DBN(1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-ene). Solvent is used in aroma halon hydrocarbon group of alkyl benzene, N-methyl-2-pyrrole, quinine, trichlorobenzene and 1-chloronaphthalene, and alcohol group of n-octanol, 2-methylhexanol, ethyleneglycol

Claim 14

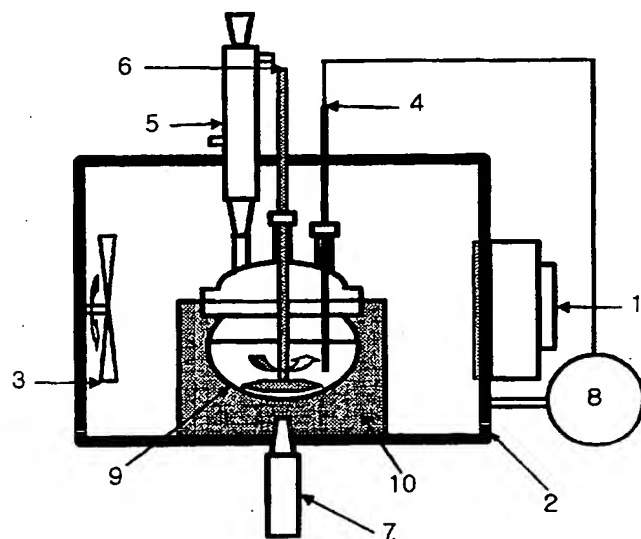
A process equipment according to claim 8, or claim 9, wherein the Microwave energy is used in heating up about 2-20°C/min to 120°C and then heating up about 0.25 ~ 10°C/min to 130 ~ 250°C(Final Temp)

- Picture

Picture1



Picture2



(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACT

(11)Publication number: **1020030058987 A**

(43)Date of publication of application: **07.07.2003**

(21)Application number: **1020030030726**

(71)Applicant: **PHTHALOS CO., LTD.**

(22)Date of filing: **14.05.2003**

(72)Inventor: **JUNG, GI SEOK
KWON, JONG HO
PARK, SEONG SU
SON, U HO**

(51)Int. Cl **C07F 1/08**

(54) **PROCESS AND APPARATUS FOR PREPARING METAL OR NONMETAL PHTHALOCYANINE**

(57) Abstract:

PURPOSE: A process and apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine are provided, thereby preparing small needle-shaped phthalocyanine, so that the time required for a dyeing process can be significantly decreased and the phthalocyanine after dyeing process can have improved quality.

CONSTITUTION: A process for preparing metal or nonmetal phthalocyanine comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, 1,2-dicyanobenzene or halogen derivatives thereof, alkyl derivatives thereof, or alkoxy derivatives thereof with metal chloride or alkoxy metal in solvent; and reacting the mixture at 130 to 250 deg. C for 0.25 to 15 hours with applying 0.1 to 100 GHz and 100 to 3000 W microwave and 1 to 1000 kHz and 100 to 5000 W ultrasonic wave to the mixture, wherein the metal source of the metal chloride or alkoxy metal is selected from the group consisting of copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, vanadium, gallium, terbium, cerium, lanthanum and zinc.

© KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20030514)

Notification date of refusal decision ()

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application ()

Patent registration number ()

Date of registration ()

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent ()

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07F 1/08
C07F 17/00

(11) 공개번호 특2003-0058987
(43) 공개일자 2003년07월07일

(21) 출원번호 10-2003-0030726
(22) 출원일자 2003년05월14일

(71) 출원인 (주)프탈로스
부산광역시 남구 용당동 부경대학교용당캠퍼스 부경기술사업단 508호

(72) 발명자 권중호
부산광역시해운대구좌동1412번지동부아파트106동401호

정기석
부산광역시남구대연1동871-18번지대동빌라4차102호

손우호
부산광역시남구대연1동876-13번지명지프라임빌701호

박성수
부산광역시남구용호동176-30번지엘지메트로시티129동302호

(74) 대리인 손원
염승윤

심사청구 : 있음

(54) 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 제조방법 및 이를 위한장치

요약

본 발명은 용매하에서 마이크로파와 초음파 에너지를 함께 이용하여 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 제조하는 방법 및 이를 위한 장치에 관한 것으로, 기존의 용매 및 무용매하에서 통상의 열원 및 마이크로파 에너지를 이용한 합성법에 비해 균일하고 서로 뭉쳐지지 않는 작은 침상형의 프탈로시아닌을 합성할 수 있는 잇점이 있다. 합성된 프탈로시아닌을 상품화하기 위해서는 반드시 안료화 공정을 거쳐야 하는데, 용매하에서 열원 및 마이크로파 에너지를 이용한 기존의 합성법은 장시간의 안료화 공정을 거쳐야 비로서 상품으로 사용할 수 있는 문제점이 있고, 무용매하에서 열원 및 마이크로파 에너지를 이용한 기존의 합성법은 장시간의 안료화 공정을 거쳐도 프탈로시아닌 안료의 품질 저하로 상업적으로 사용할 수 없는 단점이 있다. 그러나, 본 발명에 따라 합성된 프탈로시아닌은 균일하면서도 서로 뭉쳐지지 않는 작은 침상형을 가지므로 안료화 공정 시간을 현저히 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라, 안료화 공정을 거친 후의 제품의 품질도 매우 우수하므로 공업적으로 매우 유용하다.

대표도

도 2

색인어

마이크로파, 초음파, 프탈로시아닌, 안료화 공정

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 금속 또는 무금속 프탈로시아닌 및 그 유도체의 구조식 (여기서, M은 구리, 철, 코발트, 니켈, 망간, 알루미늄, 갈륨, 바나듐, 팔라듐, 납, 주석, 티타늄, 루비듐, 터비움, 세리움, 란타늄, 아연 또는 수소이며, X는 수소, 불소, 요오드, 염소, 브롬, 알킬기 또는 알콕시기이며, k,l,m,n은 각각 1 ~ 4 사이의 정수이다)

도 2는 마이크로파와 초음파 에너지를 함께 이용한 본 발명에 따른 금속 또는 무금속 프탈로시아닌 합성 장치

도면의 주요 부호에 대한 설명

- 1 -- 마그네트론 2 -- 마이크로파 용기
3 -- 모드 교반기 4 -- K형 열전대
5 -- 응축기 6 -- 교반봉
7 -- 초음파 팁 8 -- PID 방식 온도제어기
9 -- 파이프스 용기 10 -- 용매 탱크

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 용매하에서 마이크로파와 초음파 에너지를 함께 이용하여 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 제조하는 방법 및 이를 위한 장치에 관한 것이다.

프탈로시아닌은 도1에 도시된 바와 같은 화학 구조의 특이성으로 뛰어난 안정성과 광학적·전기적성질을 가지므로 염료, 안료, 화학 센서, 전자 착색 디스플레이, 광전압 셀, 복사체, 광디스크, 촉매, 비선형 광학 등과 같은 분야에 널리 응용되고 있다.

일반적으로 프탈로시아닌은 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-다이미노아이소인들린, 1,2-디시아노벤젠 및 각각의 유도체들을 출발 물질로 하고, 요소 또는 암모니아가스를 질소원으로 사용하여, 염화금속 또는 알콕시 금속과 촉매 존재 하에서 불활성 용매 또는 무용매하에서 180℃ 이상의 고온에서 반응시킴으로써 얻어진다.

이와 같이 합성된 프탈로시아닌은 반드시 안료화 공정을 거쳐야 안료로서 사용이 가능한데, 대표적인 안료화 공정으로는

- 1) 마쇄 공정: 곁계 분쇄된 소금이나 기타 염을 합성된 프탈로시아닌과 함께 마쇄기에 넣어서 일정 시간 동안 마쇄시키는 방법;
- 2) 분쇄 + 유기용제 처리 공정: 합성된 프탈로시아닌을 건식 또는 습식으로 분쇄한 후에 유기용제로 처리하는 방법; 및
- 3) 분쇄 + 마쇄 공정: 합성된 프탈로시아닌을 건식 또는 습식 분쇄한 후 마쇄하는 방법 등이 있다.

일본 특개평 8-291261호에 개시된 바와 같이 클로로나프탈렌 등의 용매하에서 200-250℃의 열원을 사용하여 프탈로시아닌을 제조하는 방법은 반응물의 내·외부 온도 편차로 인해 고온 쪽에서 제거하기 힘든 불순물이 생성되고, 합성된 프탈로시아닌의 불균일하고 서로 뭉쳐진 침상형 입자들로 인해 안료로 사용하기 위해서는 장시간의 안료화 공정을 거쳐야 하며, 특히 반응 중에 사용된 용매를 회수하기 위해 많은 에너지가 추가로 필요하고 공정의 효율성 및 환

경제적인 측면에서도 많은 문제점이 제기되었다.

따라서, 프탈로시아닌의 효율적이고 환경친화적인 반응을 위해 반응 중에 열전달 매체로 사용된 용매를 사용하지 않는 무용매 합성법이 체코 및 중국의 몇몇 회사에 의해 시도되었는 바, 양산에는 성공하였으나 합성된 프탈로시아닌을 안료화한 후의 품질이 용매법에 따른 프탈로시아닌에 비해 현저히 떨어져서 그 생산을 중도에 포기하였다.

이와 같은 무용매 합성법의 문제점을 해소하기 위해 무용매하에서 종래의 열원 대신 마이크로파 에너지를 사용하는 합성법(미국특허 제6,491,796호 및 Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-5), 1-30 September 2001, 4-5면)이 개발되었으나, 여전히 종래의 무용매하에서 열원을 사용했던 것과 마찬가지로 합성된 프탈로시아닌을 안료화한 후의 품질이 개선되지 못하여 공업적으로 적용하는 데는 매우 어려운 점이 있다.

이상과 같이 무용매하에서 열원 및 마이크로파 에너지를 이용한 종래의 합성법이 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 안료화한 후의 품질 저하로 상품화가 불가능해짐에 따라 현재는 오히려 용매하에서의 합성법이 공업적으로 이용되고 있으나, 용매법 역시 합성된 프탈로시아닌이 불균일하고 서로 뭉쳐진 침상형의 입자들을 가지므로 장시간의 안료화 공정을 거쳐야만 상품으로서 사용할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명에서는 상술한 바와 같은 용매하에서의 열원 및 마이크로파 에너지를 사용한 종래의 합성법에서와 같은 장시간의 안료화 공정을 거쳐야 하는 문제점을 해결하기 위해 마이크로파와 초음파 에너지를 함께 이용하여 향상된 제조 공정과 물성을 가지는 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 제조방법을 제공하고자 한다.

또한, 본 발명에서는 주파수 0.1-100GHz, 출력 100-3000W의 마크네톤(1)과 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로파장을 균일하게 하기 위한 모드 교반기(3), 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 PID 방식 온도제어기(8), 마이크로파 용기(2)의 상단면에서 세 개의 구멍에 삽입된 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4), 응축기(5) 및 교반봉(6), 마이크로파 용기(2)의 하단면에 뚫린 한 개의 구멍에 삽입된 초음파 텡(7), 반응물이 투입되는 파이렉스 용기(9) 및 용매 탱크(10)로 이루어진 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 합성하는 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 마이크로파와 초음파 에너지를 함께 사용하여 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 제조한다.

출발 물질로는 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-디이미노아이스온들린, 1,2-디시아노벤젠 혹은 각각의 할로젠 유도체, 알킬 유도체, 알콕시 유도체 등이 사용되고, 요소 및 암모니아 가스를 질소원으로 사용한다. 또한, 무금속을 제외한 금속 프탈로시아닌 제조를 위한 금속원으로는 염화금속(예를 들어, 염화동, 염화철, 염화티탄 등) 또는 알콕시 금속(예를 들어, 에톡시 티탄, 프로폭시 티탄, 부톡시 티탄 등)을 사용한다. 반응 촉매로는 암모늄 폴리브레이트, DBU(1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) 또는 DBN(1,5-diazabicyclo[4,3,0]-non-5-ene)을 사용하고, 용매로서 알킬 벤젠, N-메틸-2-피롤리돈, 퀴놀린, 트리클로로벤젠 및 1-클로로나프탈렌으로 이루어진 방향족 할로젠 탄화수소류와 이소아밀알콜, n-옥탄올, 2-에틸헥산을 및 에틸렌글리콜로 이루어진 알콜류를 사용한다.

본 발명에 따른 장치는 도2에 도시되어 있는바, 주파수 0.1-100GHz, 출력 100-3000W의 마크네톤(1)을 가진 합성 장치로써 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로파장을 균일하게 하기 위하여 모드 교반기(3)를 설치하였고, 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위하여 스테인레스강으로 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4) 및 PID 방식 온도 제어기(8)를 설치하였다. 또한, 마이크로파 용기의 상단면에 지름이 1cm 정도인 구멍을 세 개를 뚫어서 상기 K형 열전대(4), 응축기(5) 및 교반봉(6)을 설치하였고, 하단면에 지름이 1cm 정도인 구멍을 한 개 뚫어서 초음파 텡(7)을 설치하였다. 용매탱크(10)에는 마이크로파에는 반응을 하지 않고 초음파에너지를 파이렉스 용기(9)의 반응물로 전달해 줄 수 있는 물질인 데칼린(decalin, decahydronaphthalene)을 채워둔다.

본 발명에 따른 합성 장치로 용매하에서 반응물을 균일하게 교반하면서 주파수 0.1-100GHz, 출력 100-3000W 범위의 마이크로파 에너지를 이용하여 약 2~20℃/분의 승온 속도로 120℃까지 가열시키고, 120℃ 이상에서는 약 0.25~10℃/분의 승온 속도로 최종 합성 온도인 130~250℃까지 가열시킨다. 반응 중 반응물의 온도 조절은 PID 방식 온도 제어기(8)로 ±1℃의 오차 범위에서 정밀하게 조절할 수 있고, 주파수 0.1-100GHz, 출력 100~3000W의 마이크로파와 1~1,000kHz, 100~5,000W의 초음파 에너지는 반응의 초기부터 함께 사용된다.

반응물을 최종 합성 온도에서 0.25~15시간 동안 균일하게 교반하면서 본 발명의 프탈로시아닌을 제조한다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 증류하여 제거하고, 미반응물을 제거하기 위하여 5% 황산 수용액 중에 합성된 상기 프탈로시아닌을 넣고 85℃, 1시간 동안 산 처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산 처리된 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리 처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한다. 수세가 완료된 프탈로시아닌을 약 105℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시킨다.

본 발명에서 마이크로파 외에 초음파 에너지를 사용함으로써 반응 슬러리 내에서 응집을 방지할 수 있고, 균질화를 촉진하여 동일한 합성 온도와 시간에서 균 일하면서도 서로 뭉쳐지지 않는 작은 침상형의 프탈로시아닌을 합성할 수 있다. 따라서 안료화 공정 시간을 현저히 단축시킬 수 있고, 안료화 공정을 거친 후의 품질도 매우 우수하여 공업적으로 매우 유용하다.

본 발명에 따라 합성된 금속 또는 무금속 프탈로시아닌은 다음과 같은 공정들을 통해 안료화한다.

안료화 공정 1: 마쇄 공정

금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 곱게 분쇄된 소금과 함께 시그마형 블레이드를 장착한 마쇄기(Kneader)에 투입하고 DEG(diethylene glycol)를 적당량 첨가한 후 100~110℃에서 일정시간 동안 마쇄한다. 마쇄가 완료되면 마쇄혼합물을 꺼내어 5% 황산수용액에 분산시켜 여과하고 90℃의 증류수로 중성이 될 때 까지 수세한 후 다시 증류수에 재 분산하여 여과하고 90℃의 증류수로 여액의 전기전도도가 250 μ S/cm 이하가 될 때 까지 수세한 후 약 105℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시킨다.

안료화 공정 2: 분쇄 + 유기용제 처리 공정

금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 아트리티터 혹은 진동밀에 투입하고 강철봉 혹은 강철구슬을 넣은 후 일정시간 동안 건식 분쇄한다. 분쇄된 프탈로시아닌은 세계특허 WO 99/54410 (출원:CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.)의 실시예 1에서 기술된 바와 같이, 일정량의 물에 수산화칼륨 수용액과 송진을 넣고 송진을 완전히 용해시켜 송진 용액을 준비한 후, 이 송진 용액에 물을 넣어 희석시킨 다음, 분쇄된 프탈로시아닌을 IPS2솔벤트(CHARLES TE NNANT, 영국) 중에 분산시키고 앞에 서 준비된 송진 용액을 넣고 4시간 동안 환류시키며, 환류가 끝나면 물을 넣고 솔벤트를 증류하여 회수하며, 솔벤트가 제거된 슬러리에 염산을 가하여 슬러리의 pH를 산성화 시킨 후 여과하고 중 성이 될 때까지 수세하며, 수세가 완료된 안료는 건조기에서 건조시키는 공정을 통해 유기용제 처리 공정을 행한다.

안료화 공정 3: 분쇄 + 마쇄 공정

금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 아트리티터 혹은 진동밀에 투입하고 강철봉 혹은 강철구슬을 넣은 후 일정시간 건식 분쇄한다. 분쇄된 프탈로시아닌을 상기 안료화 공정 1에 적용한다.

이하에서 본 발명을 실시예와 비교예를 통하여 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

동 프탈로시아닌의 합성

본 발명의 합성 장치를 이용하여 파이렉스 용기(9)에 무수프탈산 42g, 요소 49g, 염화구리 7g, 암모늄 폴리브레이트 0.1g, 알킬 벤젠 100g을 넣고 마이크로파와 28kHz, 250W의 초음파 에너지를 적용하여 180~185℃에서 3시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 동 프탈로시아닌을 합성하였다. 반응 중 반응물의 온도 조절은 PID 방식 온도제어기(8)로 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차 범위에서 정밀하게 조절하였고 이에 따라 마이크로파의 출력이 10~3000W의 범위에서 조절되며, 마이크로파와 초음파 에너지는 반응의 초기부터 함께 사용하였다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 증류하여 제거하고, 건조된 동 프탈로시아닌을 5% 황산 수용액 500mL중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산 처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 500mL중에 산 처리된 동 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리 처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세하였다. 수세 완료된 동 프탈로시아닌을 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

실시예 2

기타 프탈로시아닌의 합성

실시예 1에서 무수프탈산과 염화구리 대신에 1,2-디시아노벤젠과 금속원으로 티타늄, 철, 코발트, 알루미늄, 망간, 주석 또는 니켈 등의 금속염을 같은 당량으로 사용하는 것 외에는(무금속인 경우는 금속원을 사용하지 않음) 실시예 1

과 동일하게 실시하였다.

비교예 1

중래의 동 프탈로시아닌의 합성 (재래식 용매 합성법)

1L 3구 유리 플라스크에 무수프탈산 42g, 요소 49g, 염화제1동 7g, 암모늄 폴리브레이트 0.1g, 알킬 벤젠 100g을 넣고 콘덴서와 온도계 및 교반기를 설치하여 180-185℃에서 3시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 동 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 증류하여 제거하고, 건조된 동 프탈로시아닌을 5% 황산 수용액 500mL중에 넣고 85℃ 1시간 동안 산 처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화 나트륨 수용액 500mL중에 산 처리된 동 프탈로시아닌을 85℃에서 1시간 동안 알칼리 처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세시킨다. 수세 완료된 동 프탈로시아닌을 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

비교예 2

중래의 동 프탈로시아닌의 합성 (마이크로파 용매 합성법)

실시에 1에서 초음파 에너지를 사용하지 않는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

비교예 3

중래의 동 프탈로시아닌의 합성 (재래식 무용매 합성법)

비교예 1에서 알킬 벤젠 용매를 사용하지 않는 것 외에는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

비교예 4

중래의 동 프탈로시아닌의 합성 (마이크로파 무용매 합성법)

비교예 2에서 알킬 벤젠 용매를 사용하지 않는 것 외에는 비교예 2와 동일하게 실시하였다.

다음의 표 1은 상기 실시예 1과 비교예 1-4에 따른 동 프탈로시아닌의 반응 수율을 나타낸다.

[표 1]

온도 (℃)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시에 1
	수율 (%)	수율 (%)	수율 (%)	수율 (%)	수율 (%)
185	91	92	75	82	94

상기 표 1로부터 용매 및 무용매하에서의 재래식 및 마이크로파 합성법에 비해 본 발명에서 합성된 동 프탈로시아닌의 수율이 동일한 합성 온도와 시간에서 가장 우수함을 알 수 있다.

다음의 표 2는 상기 실시예 1과 비교예 1-4에 따른 동 프탈로시아닌의 입경 및 입도 분포를 나타낸다.

[표 2]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시에 1
mv (μm)	5.3	3.5	11.7	7.5	2.8
d ₁₀ (μm)	0.9	0.8	1.3	1.0	0.7
d ₅₀ (μm)	3.2	2.9	6.5	5.2	1.8

d ₉₀ (μm)	13.5	10.8	23.6	15.8	7.9
----------------------	------	------	------	------	-----

주) mv = Mean Value

상기 표 2로부터 용매 및 무용매하에서의 재래식 및 마이크로파 합성법에 비해 본 발명에서 합성된 동 프탈로시아닌의 입경이 균일하고 좁은 분포를 나타냄을 알 수 있다.

다음의 표 3으로부터 상기 실시예 1-2에 따른 금속 및 무금속 프탈로시아닌이 비교적 고수율로 합성됨을 알 수 있다.

[표 3]

금속	Cu	Ti	Fe	Co	Al	Mn	Sn	Ni	H
합성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0

주) ◎ : 고수율, 0 : 비교적 고수율

실시예 3

동 프탈로시아닌 안료의 제조 (마쇄공정)

실시예 1, 비교예 1 ~ 4에서 최종으로 얻어진 동 프탈로시아닌 50g을 곱게 분쇄된 소금 300g, 디에틸렌글리콜(DEG) 50g과 함께 마쇄기에 넣고 100 ~ 110℃에서 4시간, 6시간, 8시간 동안 각각 마쇄하였다. 마쇄가 완료되면 마쇄혼합물을 꺼내어 각각을 5% 황산수용액에 분산시켜 여과하고 90℃의 증류수로 중성이 될 때 까지 수세한 후 다시 증류수에 재분산하여 여과하고 90℃의 증류수로 여액의 전기전도도가 250μ S/cm 이하가 될 때 까지 수세한 후 약 105℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 동 프탈로시아닌 안료를 제조하였다.

실시예 4

동 프탈로시아닌 안료의 제조 (분쇄 + 유기용제 처리 공정)

실시예 1, 비교예 1 ~ 4에서 최종으로 얻어진 동 프탈로시아닌 100g을 진동밀(CHUOKAKOKI, Japan)에 지름 15mm의 강철 봉 14kg와 함께 넣고 60분, 90분, 120분간 각각 분쇄하였다. 250g의 물에 50% 수산화칼륨수용액 15.3g과 송진 40g을 넣고 송진을 완전히 용해시켜 송진 용액을 준비하였다. 준비된 송진 용액에 물을 넣어 전체 부피를 267mL가 되도록 하였다. 상기의 분쇄된 동 프탈로시아닌 70g을 IPS2솔벤트(CHARLES TENNANT, 영국) 200mL 중에 분산시키고 앞에서 준비된 송진 용액 10.5g을 넣고 4시간 동안 환류시켰다. 환류가 끝나면 물 200mL를 넣고 솔벤트를 증류하여 회수하였다. 솔벤트가 제거된 슬러리에 36%염산 30mL를 가하여 슬러리의 pH를 산성화 시킨 후 여과하고 중성이 될 때까지 수세하였다. 수세가 완료된 안료는 75℃의 건조기에서 건조하였다.

실시예 5

동 프탈로시아닌 안료의 제조 (분쇄 + 마쇄 공정)

실시예 1, 비교예 1 ~ 4에서 최종으로 얻어진 동 프탈로시아닌 100g을 진동밀(CHUOKAKOKI, Japan)에 지름 15mm의 강철 봉 14kg와 함께 넣고 60분간 각각 분쇄한다. 분쇄된 동 프탈로시아닌 50g을 곱게 분쇄된 소금 300g, 디에틸렌글리콜(DEG) 50g과 함께 마쇄기에 넣고 100 ~ 110℃에서 2시간, 4시간, 6시간 동안 각각 마쇄하여 동 프탈로시아닌 안료를 제조 하였다.

상기 안료화 공정에 따라 제조된 동 프탈로시아닌 안료의 품질을 시험하기 위해 다음과 같은 방법들을 적용하여 시험하였으며 평가 기준은 다음과 같다.

평가등급 선명도(dC) 색농도(%)

/=/ 0.00 ~ 0.10 0 ~ 1

1 0.11 ~ 0.30 1 ~ 2

2 0.31 ~ 0.80 2 ~ 5

3 0.81 ~ 1.40 5 ~ 10

4 1.41 ~ 2.20 10 ~ 20

5 2.21 ~ 3.00 20 ~ 40

6 3.01 ~ 40 ~

+ 선명함 씬

- 선명하지 않음 약함

시험 1. 오일잉크 시험

동 프탈로시아닌과 동 프탈로시아닌 안료를 아래와 같은 조성으로 혼합하여 3분톨에서 2회 분산시켜 색상과 분산성을 평가하였다.

동 프탈로시아닌(안료) : 10g

오일잉크 수지 (Rosin Modified Phenolic Resin) : 40g

상기와 같이 만들어진 농색 잉크시료 0.3g을 백색잉크 3g과 균일하게 혼합하여 착색잉크시료로 하여 색상을 평가한다.

시험 2. 분산성 시험

상기 시험 1에서 얻은 농색 잉크시료를 분산성 시험기(Grind-O-Meter)를 이용해 동 프탈로시아닌 및 동 프탈로시아닌 안료의 분산정도를 시험 및 평가하였다.

본 발명의 동 프탈로시아닌 합성 실시예 및 비교예에 따라 합성된 동 프탈로시아닌 및 본 발명의 안료화 실시예에 따라 만들어진 동 프탈로시아닌 안료의 상기 오일잉크 및 분산성 시험 결과는 아래 표 4 ~ 7에 나타내었다.

[표. 4]

동 프탈로시아닌 합성예	색상 및 물성 시험 결과			
	농색		착색	
	분산성 (μm)	선명도	선명도	색농도
실시예 1	9	1+	2+	2+
비교예 1	13	기준	기준	기준
비교예 2	12	/=/	1+	1+
비교예 3	75	6-	6-	/=/
비교예 4	60	6-	6-	/=/

[표 5]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과											
	4시간 마쇄				6시간 마쇄				8시간 마쇄			
	농색		착색		농색		착색		농색		착색	
	분산성 (μm)	dC	dC	색농도	분산성 (μm)	dC	dC	색농도	분산성 (μm)	dC	dC	색농도
실시예 1	< 5	2+	2+	2+	< 5	3+	3+	3+	< 5	2+	2+	2+
비교예 1	7	기준			< 5	기준			< 5	기준		
비교예 2	< 5	/=/	/=/	/=/	< 5	1+	1+	/=/	< 5	1+	1+	/=/
비교예 3	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
비교예 4	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-

[표 6]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과											
	60분 분쇄				90분 분쇄				120분 분쇄			
	농색		착색		농색		착색		농색		착색	
	분산성 (μm)	dC	dC	색농도	분산성 (μm)	dC	dC	색농도	분산성 (μm)	dC	dC	색농도
실시예 1	< 5	1+	1+	1+	< 5	3+	3+	3+	< 5	2+	2+	2+
비교예 1	7	기준			< 5	기준			< 5	기준		
비교예 2	< 5	/=/	/=/	/=/	< 5	1+	1+	/=/	< 5	1+	1+	/=/
비교예 3	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
비교예 4	40	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-

[표 7]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과											
	2시간 마쇄				4시간 마쇄				6시간 마쇄			
	농색		착색		농색		착색		농색		착색	
	분산성 (μm)	dC	dC	색농도	분산성 (μm)	dC	dC	색농도	분산성 (μm)	dC	dC	색농도
실시예 1	< 5	1+	1+	1+	< 5	3+	3+	3+	< 5	2+	2+	2+
비교예 1	8	기준			< 5	기준			< 5	기준		
비교예 2	< 5	/=/	/=/	/=/	< 5	1+	1+	/=/	< 5	1+	1+	/=/
비교예 3	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-
비교예 4	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-

시험 3. 도료 시험

- 동 프탈로시아닌과 동 프탈로시아닌 안료를 플라스틱 통에 아래와 같은 조성으로 혼합하여 넣은 후 도료 분산기에서 45분간 분산하여 농색 도료 시료로 만들어 색상을 평가한다.

- 유리구 : 100g

투명 도료 수지 (알키드/멜라민수지) : 50g

동 프탈로시아닌(안료) : 3g

상기와 같이 얻어진 농색 도료 시료 5g을 백색 도료 20g과 혼합하여 착색 도료 시료로 만들어 색상을 평가한다. 상기에서 얻어진 농색 및 착색 도료 시료들을 도료 전색기에서 도료용 전색지에 도포를 한 후 건조기에서 건조시켜 색상을 평가하였다. 도료 시험결과는 아래 표 8 ~ 10에 나타내었다.

[표 8]

동 프탈로시아닌 합성예	색상 및 물성 시험 결과								
	4시간 마쇄			6시간 마쇄			8시간 마쇄		
	농색	착색		농색	착색		농색	착색	
	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도
실시예 1	3+	3+	3+	4+	4+	4+	3+	3+	3+
비교예 1	기준			기준			기준		
비교예 2	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	1+	1+	/=/
비교예 3	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예 4	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-

[표 9]

동 프탈로시아닌 합성예	색상 및 물성 시험 결과								
	60분 분쇄			90분 분쇄			120분 분쇄		
	농색	착색		농색	착색		농색	착색	
	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도
실시예 1	3+	3+	3+	4+ ~	4+	4+	3+	3+	3+
비교예 1	기준			기준			기준		
비교예 2	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	1+	1+	/=/
비교예 3	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예 4	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-

[표 10]

동 프탈로시아닌 합성예	색상 및 물성 시험 결과								
	2시간 마쇄			4시간 마쇄			6시간 마쇄		
	농색	착색		농색	착색		농색	착색	
	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도
실시예 1	2+	2+	2+	3+	3+	3+	2+	2+	2+
비교예 1	기준			기준			기준		
비교예 2	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	/=/	1+	1+	/=/
비교예 3	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예 4	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1+

발명의 효과

이상에서 상술한 바와 같이 본 발명은 마이크로파와 초음파 에너지를 함께 이용하여 용매하에서 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 합성함으로써 초음파의 반응 슬러리 내에서의 응집 방지 및 균질화 촉진 특성에 의해 동일한 합성 온도와 시간에서 균일하고 서로 뭉쳐지지 않는 작은 침상형을 갖는 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 합성이 가능하여 안료화 공정시간을 현저히 단축시킬 수 있고, 안료화 공정을 거친 후의 품질도 매우 우수하므로 공업적으로 매우 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용매하에서 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-디이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠 또는 각각의 할로젠 유도체, 알킬 유도체, 알콕시 유도체를 염화금속 또는 알콕시금속과 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 100 ~ 3,000 W의 마이크로파와 1 ~ 1,000kHz, 100 ~ 5,000W의 초음파를 동시에 적용하여 130-250℃의 온도에서 0.25-15시간동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 염화금속 또는 알콕시금속의 금속원은 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 납, 티타늄, 루비듐, 바나듐, 갈륨, 테리움, 세리움, 란타늄 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 금속원은 구리인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합은 요소 또는 암모니아 가스 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합은 암모늄 몰리브데이트, DBU 또는 DBN 촉매하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 용매는 알킬 벤젠, N-메틸-2-피롤리돈, 퀴놀린, 트리클로로벤젠 및 1-클로로나프탈렌으로 이루어진 방향족 할로젠 탄화수소류 또는 이소아밀알콜, n-옥탄올, 2-에틸헥산을 및 에틸렌글리콜로 이루어진 알콜류 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 마이크로파 에너지를 이용하여 약 2-20℃/분의 승온 속도로 120℃까지 가열시키

고, 120℃ 이상에서는 약 0.25-10℃/분의 승온 속도로 최종 합성 온도인 130-250℃까지 가열시키는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 8.

주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 100-3000W의 마크네트론(1)과 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로 파장을 균일하게 하기 위한 모드 교반기(3), 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 PID 방식 온도제어기(8), 마이크로파 용기(2)의 상단면에서 세 개의 구멍에 삽입된 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4), 응축기(5) 및 교반봉(6), 마이크로파 용기(2)의 하단면에 뚫린 한개의 구멍에 삽입된 초음파 팁(7), 반응물이 삽입되는 파이렉스 용기(9) 및 용매 탱크(10)로 이루어지고,

용매하에서 파이렉스 용기(9) 내의 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-다이미노아 이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠 또는 각각의 할로젠 유도체, 알킬 유도체, 알콕시 유도체를 염화금속 또는 알콕시금속과 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 100 ~ 3,000W의 마이크로파와 1 ~ 1,000kHz, 100 ~ 5,000W의 초음파를 동시에 적용하고 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4) 및 PID 방식 온도제어기(8)를 이용하여 정밀하게 조절하면서 130-250℃의 온도에서 0.25-15시간동안 반응시켜 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 합성하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 염화금속 또는 알콕시금속의 금속원은 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 바나듐, 갈륨, 납, 티타늄, 루비듐, 터비움, 세리움, 란타늄 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 10.

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 금속원은 구리인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 11.

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 혼합은 요소 또는 암모니아 가스 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 12.

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 혼합은 암모늄 폴리브레이트, DBU 또는 DBN 촉매하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13.

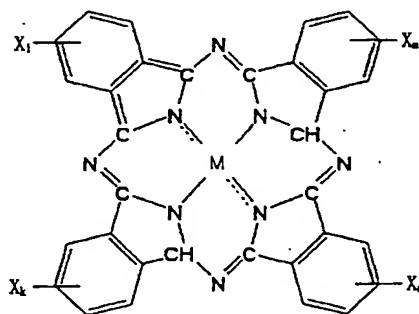
제 8항 또는 제 9항에 있어서, 용매는 알킬 벤젠, N-메틸-2-피롤리돈, 퀴놀린, 트리클로로벤젠 및 1-클로로나프탈렌으로 이루어진 방향족 할로젠 탄화수소류 또는 이소아밀알콜, n-옥탄올, 2-에틸헥산을 및 에틸렌글리콜로 이루어진 알콜류 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 14.

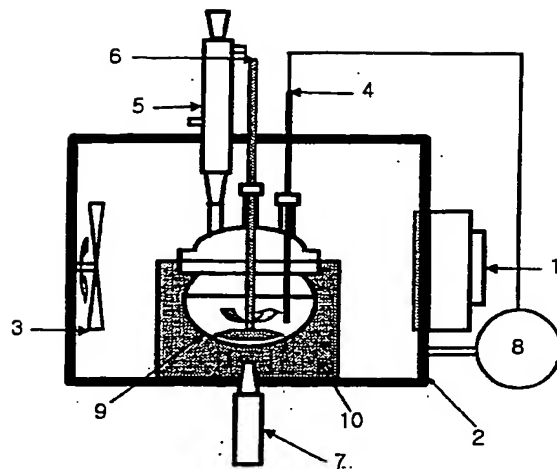
제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 마이크로파 에너지를 이용하여 약 2-20℃/분의 승온 속도로 120℃까지 가열시키고, 120℃ 이상에서는 약 0.25-10℃/분의 승온 속도로 최종 합성 온도인 130-250℃까지 가열시키는 것을 특징으로 하는 장치.

도면

도면1



도면2



4/9 DWPX - (C) Thomson Derwent- image
 CPIM Thomson Derwent
 AN - 2003-841625 [78]
 XA - C2003-236455
 TI - Process and apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine
 DC - E12 E13 E23
 PA - (PHTH-) PHTHALOS CO LTD
 IN - JUNG GS; KWON JH; PARK SS; SON UH; JUNG KS; SON WH
 NP - 2
 NC - 108
 PN - KR2003058987 A 20030707 DW2003-78 C07F-001/08 1p *
 AP: 2003KR-0030726 20030514
 - WO2004101574 A1 20041125 DW2004-81 C07F-001/08 Eng
 FD: KR2003058987
 AP: 2004WO-KR01144 20040514
 DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU
 CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP
 KE KG KP KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO
 NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA
 UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW
 DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE
 IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG
 ZM ZW
 PR - 2003KR-0030726 20030514; 2003KR-0030727 20030514
 IC - C07F-001/08 C07F-017/00
 AB - KR2003058987 A
 NOVELTY - A process and apparatus for preparing metal or nonmetal
 phthalocyanine are provided, thereby preparing small needle-shaped
 phthalocyanine, so that the time required for a dyeing process can
 be significantly decreased and the phthalocyanine after dyeing
 process can have improved quality.
 - DETAILED DESCRIPTION - A process for preparing metal or nonmetal
 phthalocyanine comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic
 acid, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, 1,2-dicyanobenzene or
 halogen derivatives thereof, alkyl derivatives thereof, or alkoxy
 derivatives thereof with metal chloride or alkoxy metal in solvent;
 and reacting the mixture at 130 to 250 deg. C for 0.25 to 15 hours
 with applying 0.1 to 100 GHz and 100 to 3000 W microwave and 1 to
 1000 kHz and 100 to 5000 W ultrasonic wave to the mixture, wherein
 the metal source of the metal chloride or alkoxy metal is selected
 from the group consisting of copper, iron, nickel, cobalt,
 manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium,
 banadium, gallium, terbium, cerium, lanthanum and zinc. (Dwg.1/10)
 MC - CPI: E05-B03 E05-F E05-L E05-M E06-D18 E23-B
 UP - 2003-78
 UP4 - 2003-12
 UE - 2004-81
 UE4 - 2004-12

Search Strategy
(Organization)(Phthalos Co., Ltd.)

142:176951

Process and apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine.
Jung, Gi Seok; Kwon, Jong Ho; Park, Seong Su; Son, U. Ho (Phthalos Co., Ltd., S. Korea). Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2003058987 A 7 Jul 2003, No pp. given (Korean). (Korea, Republic Of). CODEN: KRXXA7. CLASS: ICM: C07F001-08. APPLICATION: KR 2003-30726 14 May 2003. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 29 (Organometallic and Organometalloidal Compounds)

A process and app. for prepg. metal or nonmetal phthalocyanine are provided, thereby prepg. small needle-shaped phthalocyanine, so that the time required for a dyeing process can be significantly decreased and the phthalocyanine after dyeing process can have improved quality. A process for prepg. metal or nonmetal phthalocyanine comprises the steps of: mixing anhyd. phthalic acid, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, 1,2-dicyanobenzene or halogen derivs. thereof, alkyl derivs. thereof, or alkoxy derivs. thereof with metal chloride or alkoxy metal in solvent; and reacting the mixt. at 130 to 250 deg. C for 0.25 to 15 h with applying 0.1 to 100 GHz and 100 to 3000 W microwave and 1 to 1000 kHz and 100 to 5000 W ultrasonic wave to the mixt., wherein the metal source of the metal chloride or alkoxy metal is selected from the group consisting of copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, vanadium, gallium, terbium, cerium, lanthanum and zinc.

Keywords

phthalocyanine complex prepn microwave irradiatn

Index Entries

Microwave

irradiatn.; prepn. of metal or nonmetal phthalocyanine

85-41-6

88-99-3, reactions

91-15-6

3468-11-9

574-93-6, of metal or nonmetal derivs.

prepn. of metal or nonmetal phthalocyanine